Elektrochemische Oxydationen und chemische Reduktionen in der Puringruppe.

Über die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumbicarbonatlösung bei Körpertemperatur.

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Kern
aus Sissach

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0035

Elektrochemische Oxydationen und chemische Reduktionen in der Puringruppe.

Über die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumbicarbonatlösung bei Körpertemperatur.

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Kern
aus Sissach

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Herrn *Walter Kern* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 25. Mai 1925 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 25. Mai 1925 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für anorg. Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe.*

Basel, den 25. Mai 1925.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. *A. Hagenbach*
Dekan.

Die Zusammenstellung der Resultate gibt eine Inhaltsangabe des Manuskripts.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VIII Fasciculus Tertius, Volumen IX Fasciculus Secundus und Fasciculus Tertius.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Elektrochemische Oxydationen in der Puringruppe [1])

1. Harnsäure in alkalischer Lösung.

Die Oxydation der Harnsäure und der Purinkörper überhaupt ist mit allen denkbaren chemischen Reagentien aufs gründlichste untersucht worden, aber die Harnsäure wurde bisher, soviel wir aus der Literatur entnehmen konnten, noch nicht dem Anodensauerstoff ausgesetzt. Wir haben derartige Versuche zunächst in alkalischer, dann in saurer Lösung durchgeführt, und sie auf Theobromin, Desoxytheobromin, Kaffein und Desoxy-kaffein ausgedehnt.

2 gr Lithiumcarbonat werden in 200 cm³ Wasser gelöst und bei 35° 4 gr Harnsäure (I) zugefügt; da zur Bildung des bekannten Lithiumurats $LiC_5H_3O_3N_4$ 37 gr Lithiumcarbonat auf 168 gr Harnsäure oder rund das Verhältnis 1 : 4 nötig wäre, so enthält unsere Lösung (mit dem Verhältnis 1 : 2) überschüssiges Lithiumcarbonat.

Bei 40—60° an einer Bleidioxydanode mit 0,015 Amp./cm² ohne Diaphragma oxydiert, gibt diese Lösung gleich zu Beginn eine Gelbfärbung[2]), die bald wieder abblasst; nach dem Durchgang der für ein Sauerstoffatom berechneten (ber. 76,6 Amp.-Min. für 4 gr Harnsäure, angewandt 80 Amp.-Min.) Strommenge wird mit Essigsäure angesäuert. Dabei fällt etwas unangegriffene Harnsäure aus; das Filtrat davon, auf ein Drittel eingedampft, liefert Krystalle von Allantoin[3]) (II), Zersetzungspunkt 230°, färbt sich mit Furfurol und wenig Salzsäure violett, wird durch Mercurinitrat gefällt.

0,1074 gr Subst. gaben 35,6 cm³ N_2 (27°, 736 mm)
$C_4H_6O_3N_4$ Ber. N 35,49%
Gef. „ 35,21%

Die Stoffausbeute, 2,19 gr, beträgt 68,5%, die Stromausbeute 80,9%. Als günstigste Stromdichten erwiesen sich mittlere Werte von 0,01 bis 0,05 Amp./cm². Nickel- und Platinanoden sind ebenso brauchbar wie Bleidioxydanoden; Eisenanoden geben schlechte Resultate. Allantoin erhält man auch durch chemische Oxydation von Harnsäure mit Bleidioxyd, sowie durch verschiedene andere in alkalischer Lösung brauchbare Oxydationsmittel.

[1]) Für alle Einzelheiten verweisen wir auf die handschriftliche Originaldissertation von *Walter Kern*, Basel 1925, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie.

[2]) Der nur in kleinen Mengen vorhandene gelbe Körper wird mit 50-proz. Kaliumcarbonatlösung rot. Wir haben die Natur des gefärbten Stoffes einstweilen nicht aufklären können, er liess sich von der Harnsäure nicht trennen.

[3]) Über den Mechanismus der Bildung von Allantoin siehe *H. Biltz* und *F. Max*, B. **54**, 2451 (1921). Vgl. auch *L. Piaux*, Bl. [4] **37**, 311 (1925).

Steigert man die Strommenge auf das Dreifache der für ein O-Atom berechneten, so verschwindet die Gelbfärbung gänzlich, und an Stelle von Allantoin scheiden sich schon aus dem 45—60° warmen Elektrolyten, vollständiger beim Abkühlen, weisse, wie Glimmer glänzende Flitterchen von Carbonyl-diharnstoff (III) aus; ihr Zersetzungspunkt liegt bei 232—234°. Die beste Stoffausbeute mit 13,8% erzielten wir mit 286 (statt 230) Amp.-Min. und 0,053 Amp./cm² anodischer Stromdichte.

0,1058 gr Subst. gaben 36,9 cm³ N_2 (22°, 738 mm)
0,1582 gr Subst. gaben 55,8 cm³ N_2 (17°, 738 mm)
$C_3H_6O_3N_4$ Ber. N 38,39%
Gef. „ 38,15; 38,98%

Denselben Carbonyl-diharnstoff erhielten *E. H. Walters* und *Louis Wise*[1]) bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung, während *C. S. Venable*[2]) mit demselben Oxydationsmittel auch noch Allantoin nachwies; der oft beobachtete Parallelismus zwischen Anode und Wasserstoffperoxyd tritt also auch hier in Erscheinung. Cyanursäure, welche *C. S. Venable* und *F. J. Moore*[3]) unter ähnlichen Bedingungen erhielten, und deren Identität mit dem vermeintlichen „Tetracarbonimid" von *Scholtz*[4]) sie nachwiesen, fanden wir nicht, sie entsteht übrigens nach *C. S. Venable*[5]) erst sekundär aus Allantoin oder aus Carbonyl-diharnstoff; ebensowenig beobachteten wir Allantoxalsäure. In einem Punkt stimmen übrigens unsere Beobachtungen mit denen von *C. S. Venable* nicht überein, in der Frage nämlich, ob sich Carbonyl-diharnstoff aus Harnsäure über Allantoin als Zwischenprodukt bildet. *Venable* verneint dies und will die beiden Körper als unabhängig voneinander auffassen. Wir haben aber aus Allantoin ohne Schwierigkeit Carbonyl-diharnstoff dargestellt.

3 gr Allantoin, 1,5 gr Lithiumcarbonat und 180 cm³ Wasser werden bei 50° an einer Bleidioxydanode mit 0,021 Amp./cm² Stromdichte und mit 150 Amp.-Min. oxydiert und lieferten 0,325 gr Carbonyl-diharnstoff, entsprechend 11,7% Stoffausbeute.

0,0640 gr Subst. gaben 23,2 cm³ N_2 (25°, 730 mm)
$C_3H_6O_3N_4$ Ber. N 38,39%
Gef. „ 38,60%

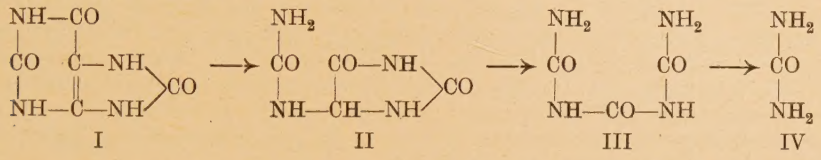
Bei allen elektrochemischen Oxydationsversuchen mit Harnsäure tritt, namentlich wenn sie bis zur Bildung von Carbonyl-diharnstoff getrieben werden, Harnstoff (IV) als Abbauprodukt in immer reichlicherer Menge auf.

Um ihn zu isolieren, wurde das alkalische Filtrat vom Carbonyl-diharnstoff mit Schwefelsäure neutralisiert, zur Trockene eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Der nach dem Verjagen des Alkohols zurückbleibende klebrige Rückstand lässt sich mit Hilfe von Salpetersäure in kryst. Harnstoff-nitrat umwandeln; auch kann man den Harnstoff mit Xanthydrol fällen. Aus 4 gr Harnsäure (2 gr Lithium-

[1]) Am. Soc. **39**, 2472 (1917).
[2]) Am. Soc. **40**, 1099 (1918).
[3]) Am. Soc. **39**, 1750 (1917).
[4]) B. **34**, 4130 (1901).
[5]) Am. Soc. **40**, 1099 (1918).

carbonat, 200 cm³ Wasser) entstanden bei 50° an einer Nickelanode mit 240 Amp.-Min. 0,7203 gr Harnstoff oder 25,4% Stoffausbeute. Bei der oben beschriebenen Oxydation von 3 gr Allantoin entstanden (ausser den 0,325 gr Carbonyl-diharnstoff) noch 0,593 gr Harnstoff (als Dixanthyl-harnstoff aus einem aliquoten Teil gefällt), entsprechend 26% Stoffausbeute.

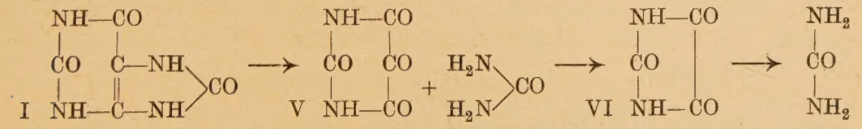
Das Ergebnis sämtlicher elektrochemischer Oxydationsversuche mit Harnsäure in Lithiumcarbonatlösung lässt sich somit zusammenfassen in das Schema



2. Harnsäure in schwefelsaurer Lösung.

Als Elektrolyt verwandten wir 75-proz. Schwefelsäure, die nach *J. Tafel*[1]) ein Zehntel ihres Gewichts an Harnsäure löst. Wir haben durch sorgfältige Prüfung festgestellt, dass im Verlauf der Oxydation keines der aus Harnsäure mit konz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur sich bildenden Produkte[2]) entstand. Die elektrochemische Oxydation an Bleidioxydanoden gab als Hauptprodukt Harnstoff; ausserdem liessen sich Alloxan (V) und Parabansäure (VI) nachweisen.

18 gr Harnsäure werden in einer Mischung von 100 cm³ konz. Schwefelsäure und 50 cm³ Wasser verteilt, wobei sich der grösste Teil auflöst. Bleidioxydanode mit 0,006 Amp./cm², Diaphragma, 683 Amp.-Min. (4 Farad auf 1 Mol Harnsäure verlangen 688 Amp.-Min.). Man verdünnt mit Wasser, worauf bei kürzerer Oxydationsdauer unveränderte Harnsäure ausfällt, neutralisiert mit Bleicarbonat, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verdampft im Vakuum zur Trockne; aus dem syrupartigen Rückstand schieden sich 1,5 gr Harnstoffkrystalle ab, der Rest gab mit konz. Salpetersäure 13,5 gr Harnstoff-nitrat vom Smp. 162°; die Gesamtausbeute beträgt 62,9%. Die Oxydation verläuft wie mit Salpetersäure, nur selbstverständlich intensiver, im Sinne des Schemas



3. Theobromin in schwefelsaurer Lösung.

Rochleder[3]) hat als Erster Theobromin (VII) elektrochemisch oxydiert; indes sind seine Angaben viel zu kurz, als dass man ein klares Bild der Versuchsanordnung und der Ergebnisse erhielte.

[1]) B. **34**, 263 (1901)
[2]) *O. Schultzen, W. Filehne*, B. **1**, 150 (1868). [3]) A. **79**, 124 (1851).

Wir arbeiteten zuerst mit eigentlichen Lösungen von Theobromin in 8-n. Schwefelsäure; da sich bei der Aufarbeitung infolge der hohen Konzentration der Schwefelsäure Schwierigkeiten boten, verwandten wir in der Folge 4-n. Schwefelsäure, in der das Theobromin anfänglich teilweise suspendiert bleibt, um erst im Verlauf der Elektro-oxydation völlig in Lösung zu gehen.

9 gr Theobromin werden durch eine rotierende Tonzelle mit eingeschlossener Bleikathode in 100 cm^3 4-n. Schwefelsäure suspendiert und an einer Bleianode (mit vorher frisch hergestelltem Bleidioxydüberzug) mit 0,012 Amp./cm^2 bei 25° mit 354,4 Amp.-Min. (ber. 321,8 Amp.-Min. für 4 Farad auf 1 Mol Theobromin) oxydiert. Der saure Elektrolyt, mit 100—150 cm^3 selbstbereiteter kaltgesättigter Kaliumbisulfitlösung versetzt, liefert nach 24 Stunden 8 gr des Methyl-alloxan-Kalium-bisulfits[1]), grosse glänzende, monosymmetrische Krystalle, die aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute beträgt 60,46%.

0,3746 gr Subst. gaben 34,4 cm^3 N_2 (25°, 735 mm)
0,2446 gr Subst. gaben 22,4 cm^3 N_2 (26,5°, 734 mm)
1,1255 gr Subst. gaben 0,3305 gr K_2SO_4

$C_5H_5O_7N_2SK + H_2O$ Ber. N 9,52 K 13,28%
Gef. „ 9,84; 9,70 „ 13,18%

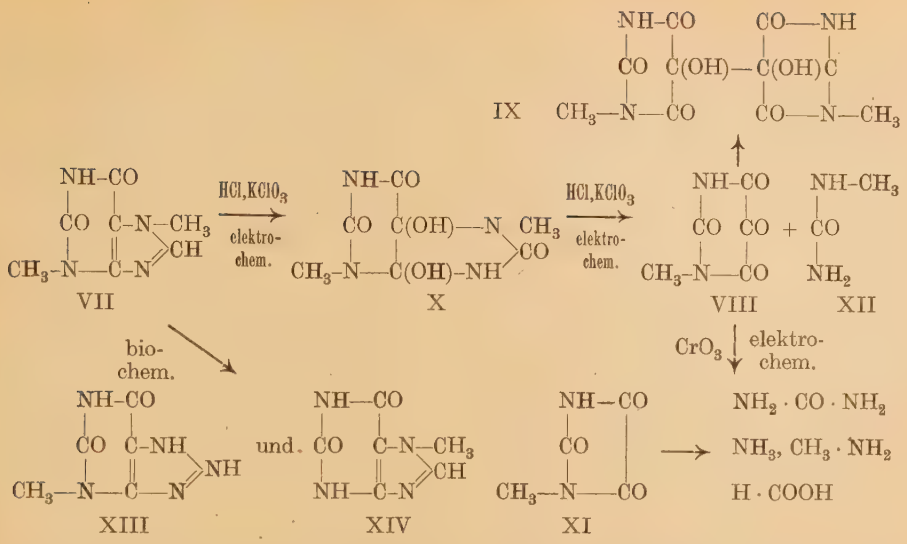
Die Ausbeute verschlechtert sich bei Verwendung grösserer oder geringerer Strommengen, sowie bei Stromdichten oberhalb 0,024 oder unterhalb 0,006 Amp./cm^2. Das Optimum der Temperatur liegt bei 20—30°.

Das Methyl-alloxan (VIII) wurde durch Überführung in Dimethyl-alloxantin (IX) (mit Schwefelwasserstoff[2]) charakterisiert.

Das Methyl-alloxan, das rein chemisch meist durch Oxydation von Theobromin mit Salzsäure und Kaliumchlorat dargestellt wird, ist nicht das einzige Produkt der elektrochemischen Oxydation, sondern wir konnten bei kürzerer Versuchsdauer noch Oxy-3,7-dimethyl-harnsäure[3]) (3,7-Dimethyl-harnsäure-glykol) (X), bei längerer Versuchsdauer Methyl-parabansäure[4]) (XI), und unter geeigneten Umständen Harnstoff, Ammoniak, Methylamin und Ameisensäure nachweisen.

Dagegen fanden wir im Gegensatz zu andern Oxydationsmethoden weder Apo-theobromin[5]) noch Methyl-harnstoff[6]) (XII), noch die biochemisch entstehenden Isomeren 3-Methyl-xanthin (XIII) resp. 7-Methyl-xanthin[7]) (XIV); das Nichtauftreten dieser Stoffe ist eine Folge der intensiven elektrochemischen Oxydationswirkung. Folgende Formelreihe stellt die verschiedenen Oxydationsmöglichkeiten zusammen:

[1]) *Maly* und *Andreasch*, M. **3**, 108 (1882).
[2]) *Emil Fischer*, A. **215**, 304 (1882).
[3]) Vgl. *H. Clemm*, B. **31**, 1451 (1898); *H. Biltz* und *E. Topp*, B. **44**, 1524 (1911).
[4]) Von *Maly* und *Andreasch* mit Chromsäure erhalten, B. **14**, 723 (1881).
[5]) Das von *Maly* und *Andreasch* angegebene Produkt vom Smp. 185° war unrein; erst *Biltz* und *Topp*, B. **44**, 1530 (1911), haben das wahre Apo-theobromin vom Smp. 215—216° dargestellt.
[6]) den *E. Fischer*, A. **215**, 304 (1882) bei der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat gewann.
[7]) *G. Bondzynski*, B. **28**, 1114 (1895); *M. Krüger* und *P. Schmidt*, B. **32**, 2681 (1899).



Oxy-3,7-dimethyl-harnsäure. Lässt man den sauren Elektrolyten nach dem Durchsenden von 301,7 Amp.-Min. auf 9 gr Theobromin (etwas weniger als 4 Farad auf 1 Mol Theobromin) ohne Kaliumbisulfit 24 Stunden lang stehen, so findet man bei gut gelungenen Versuchen 0,5—0,6 gr Kryställchen von Oxy-3,7-dimethyl-harnsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei raschem Erhitzen den Zersetzungspunkt 200—205° aufweisen[1]). Neben der Oxy-3,7-dimethyl-harnsäure entstehen 60% Methyl-alloxan, s. o.

0,2400 gr Subst. gaben 53,8 cm³ N_2 (20°, 736 mm)

$C_7H_{10}O_5N_4$ Ber. N 24,35%

Gef. „ 24,68%

Methyl-parabansäure. Wenn man zu lange elektrolysiert, so sinkt die Ausbeute an Methyl-alloxan, weil sich durch Weiteroxydation Methyl-parabansäure bildet. Mit Stromüberschüssen von 16—17 Farad auf 1 Mol Theobromin erhält man eine Lösung, die an Äther langsam Methyl-parabansäure abgibt. Der nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene krystallinische Rückstand wird aus Wasser umkrystallisiert, Smp. 150°. Gibt mit Calciumchlorid und Ammoniak erwärmt Calciumoxalat. Ausbeute an Methyl-parabansäure: aus 9 gr Theobromin mit 767 Amp.-Min. 1,7 gr (26,6% Stoffausbeute), mit 1320 Amp.-Min. 1,3 gr (20,13% Stoffausbeute).

0,1140 gr Subst. gaben 22,3 cm³ N_2 (16°, 735 mm)

$C_4H_4O_3N_2$ Ber. N 21,88%

Gef. „ 21,94%

4. Desoxy-theobromin in schwefelsaurer Lösung.

Desoxy-theobromin, aus Theobromin dargestellt durch elektrochemische Reduktion nach *J. Tafel*[2]) oder durch rein chemische Reduktion[3]), liefert an der Anode in schwefelsaurer Lösung ebenfalls Methyl-parabansäure, wie die fortgesetzte Oxydation des Theobromins.

[1]) Vgl. *H. Clemm*, B. **31**, 1451 (1898); bei langsamem Erhitzen liegt der Zersetzungspunkt niedriger, etwa bei 189°.

[2]) B. **32**, 3195 (1899).

[3]) *Fr. Fichter* und *W. Kern*, Helv. **9**, 380 (1926).

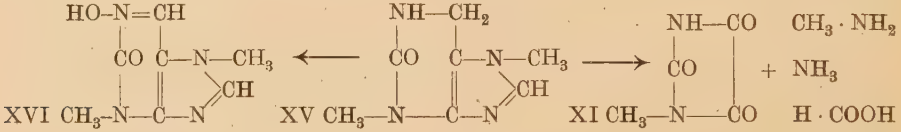
5,05 gr Desoxy-theobromin (XV) (= 0,025 Mol $C_7H_{10}ON_4 \cdot 2\,H_2O$), gelöst in 50—60 cm³ n.Schwefelsäure, gaben an einer voroxydierten Bleianode mit 0,007 Amp./cm² Stromdichte bei 20—25° nach dem Durchsenden von 394,9 Amp.-Min. (ber. für 8 Farad auf 1 Mol 321,8 Amp.-Min.) 1,65 gr Methyl-parabansäure (XI), die der Lösung mit Äther entzogen wurden; lange prismatische Kryställchen aus Wasser, Smp. 149°, spaltet beim Erwärmen mit ammoniakalischer Calciumchloridlösung Calciumoxalat ab. Die Kathode befindet sich während der Elektrolyse in einer Tonzelle, mit der sie rotiert und die Rührung besorgt. Stoffausbeute an Methyl-parabansäure 51,6%

0,1214 gr Subst. gaben 23,7 cm³ N_2 (18°, 751 mm)

$C_4H_4O_3N_2$ Ber. N 21,88%
Gef. „ 22,17%

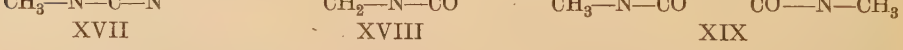
Ausser Methyl-parabansäure lassen sich noch Methylamin, Ammoniak und Ameisensäure nachweisen, dagegen wurde Methyl-alloxan nie gefunden.

Es ist bemerkenswert, dass Desoxy-theobromin so viel glatter und reichlicher Methyl-parabansäure liefert, als Theobromin selbst. Chemische Oxydationsversuche mit Brom und mit Bleidioxyd hatten 3,7-Dimethyl-2-oxypurin[1]) (XVI) ergeben, also einen Körper, dessen Bildung eine viel mildere Oxydationswirkung voraussetzt.

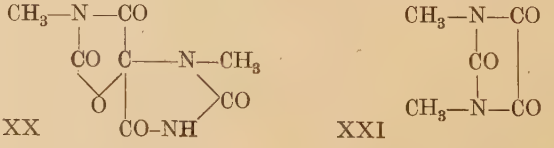


5. Kaffein in schwefelsaurer Lösung.

Vor 28 Jahren veröffentlichte *Pommerehne*[2]) eine Untersuchung über die elektrochemische Oxydation von Kaffein (XVII), die ihn zur sogenannten Amalinsäure = 1,3,1′,3′-Tetramethyl-alloxantin (XIX) führte. Seiner Auffassung nach handelte es sich um eine einfache Oxydation; in Wirklichkeit aber beteiligten sich beide Elektroden am Vorgang, indem zunächst an der Anode Dimethyl-alloxan (XVIII) entsteht, aus welchem durch kathodische Reduktion das 1,3,1′,3′-Dimethyl-alloxantin hervorgeht:



Ausserdem finden sich noch Apokaffein (XX), Dimethyl-parabansäure (XXI), Methylamin, Ammoniak und Ameisensäure.



[1]) *J. Tafel*, B. **32**, 3201 (1899).
[2]) Arch. Pharm. **235**, 365 (1897).

Die Schwerlöslichkeit der Amalinsäure ist von ausschlaggebender Bedeutung, indem der Körper direkt ausfällt und der weiteren Wirkung des Stromes entzogen wird.

2,9740 gr Kaffein, aufgelöst in 149 cm³ 2-n. Schwefelsäure, werden an gut voroxydierter Bleianode mit 0,00271 Amp./cm² Stromdichte mit 181,7 Amp.-Min. (rund das Vierfache der für 2 Farad auf 1 Mol. berechneten Strommenge) behandelt; als Kathode und Rührer dient ein rotierender Bleistab. Ausgeschieden wurden 1,6340 gr Amalinsäure entspr. 68,13% Stoffausbeute. Die Amalinsäure wird durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in kleinen glänzenden Kryställchen erhalten; sie gibt mit Ferrosulfat und Ammoniak eine tief indigoblaue Lösung, mit Kalium-, Natrium- oder Bariumhydroxyd (wenn man Überschüsse vermeidet) dunkelveilchenblaue Lösungen, und reduziert Silbernitrat unter Spiegelbildung.

0,2298 gr Subst. gaben 0,3552 gr CO_2 und 0,0862 gr H_2O
0,2577 gr Subst. gaben 38,80 cm³ N_2 (23°, 742 mm)
$C_{12}H_{14}O_8N_4$ Ber. C 42,10 H 4,12 N 16,38%
Gef. „ 42,17 „ 4,20 „ 16,47%

Wir haben systematische Messungen zur Ermittlung der besten Bedingungen dieser Reaktion angestellt.

a) Einfluss der Strommenge: 2,93 gr Kaffein (bei den einzelnen Versuchen schwankt die abgewogene Kaffeinmenge um diesen Wert), 150 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00542 Amp./cm², kathodische Stromdichte 0,0214 Amp./cm², Temp. 18°. Für die Bildung von Dimethyl-alloxan aus Kaffein $C_8H_{10}O_2 \cdot H_2O$ ber. Strommenge 44,4 Amp.-Min. (2 Farad/Mol).

Amp.-Min. . . .	36	69	102	127	150	191,4	342,7
Amalinsäure . .	0,2296	0,8064	1,0456	1,1350	1,2788	1,3670	1,4180 gr
Stoffausbeute . .	9,42	33,83	44,12	51,67	54,62	57,81	57,54 %

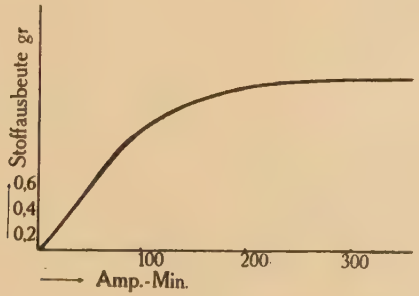


Fig. 1

Auch bei grossem Stromüberschuss bleibt die Ausbeute gut, weil die ausfallende Amalinsäure der zerstörenden Wirkung der Anode entgeht.

b) Einfluss der anodischen Stromdichte: 2,93 gr Kaffein, 150 cm³ 2-n. Schwefelsäure, kathodische Stromdichte 0,01—0,045 Amp./cm², Strommenge im Mittel 200 Amp.-Min. Temp. 18°.

Anodische Stromdichte .	0,00108	0,00181	0,00271	0,00542	0,0108 Amp./cm²
Amalinsäure	1,4864	1,6236	1,6340	1,3670	1,1300 gr
Stoffausbeute	63,26	67,82	68,13	57,81	47,12 %

Anodische Stromdichte .	0,0162	0,0214	0,0391	0,0977	0,4240 Amp./cm²
Amalinsäure	0,9260	0,8150	0,5320	0,4000	0,0384 gr
Stoffausbeute	41,63	33,82	22,72	17,02	1,62 %

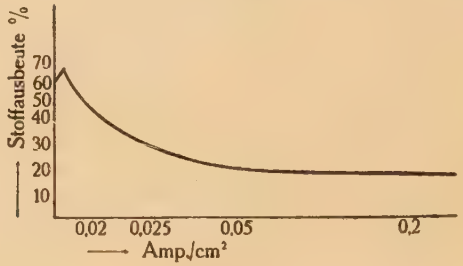


Fig. 2

Die anodische Stromdichte erreicht den optimalen Wert mit 0,003 Amp./cm²; von dort ab veranlasst die Steigerung ein Sinken der Ausbeute, weil infolge steigender Erwärmung die Amalinsäure gelöst bleibt und weiter oxydiert wird.

c) Einfluss der Schwefelsäurekonzentration. 2,93 gr Kaffein, 150 cm³ Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271 Amp./cm², kathodische Stromdichte 0,0107 Amp./cm² Strommenge im Mittel 200 Amp.-Min.

Konz. der H_2SO_4	0,5-	1-	2-	4-	8-	12-	16-	22-n
Amalinsäure . .	0,6200	1,5346	1,6340	1,5770	1,5690	0,8596	0,5374	0,0200 gr
Stoffausbeute . .	25,78	66,17	68,13	66,26	65,69	36,37	22,39	0,84 %

Innerhalb der Grenzen 2-n. bis 8-n. hat die Säurekonzentration geringen Einfluss.

d) Einfluss der Temperatur des Elektrolyten. 2,93 gr Kaffein, 150 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271, kathodische Stromdichte 0,0107 Amp./cm², Strommenge im Mittel 200 Amp.-Min.

Temperatur	4°	18°	40°	60°	80°
Amalinsäure	1,584	1,634	1,2055	0,7166	— gr
Stoffausbeute . . .	66,53	68,13	49,07	30,74	— %

Eine Erhöhung der Temperatur über 18° bedingt wegen zunehmender Löslichkeit der Amalinsäure eine Abnahme der Ausbeute.

e) Einfluss des Materials der Kathode. 4,2545 gr Kaffein (ca. 0,02 Mol), 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271 Amp./cm², Strommenge im Mittel 250 Amp.-Min., Temp. 18°.

Kathode	Pb	Cu	Ag	Pt
Kathodische Stromdichte .	0,0108	0,0108	0,0166	0,0250 Amp./cm²
Amalinsäure	2,350	2,124	0,1885	0,1716 gr
Stoffausbeute.	68,34	61,92	5,50	5,0 %

Edelmetallkathoden mit ihrem geringen Reduktionseffekt sind ungeeignet.

f) Einfluss der kathodischen Stromdichte an Bleikathoden. 4,2523 gr Kaffein, 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271 Amp./cm², Strommenge i. M. 260 Amp.-Min., Temp. 18 20°.

Kathodische Stromdichte .	0,0059	0,0108	0,0208	0,040	0,0833 Amp./cm²
Amalinsäure	2,034	2,350	2,200	1,492	0,732 gr
Stoffausbeute	59,3	68,3	64,2	43,5	21,4 %

Die Vergrösserung der Kathodenstromdichte ist von schlechtem Einfluss; ihre Wirkung spielt bei der Versuchsserie *b)* hinein, wo die kathodische Stromdichte in demselben Mass stieg wie die anodische.

g) Einfluss der Konzentration an Kaffein. 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271 Amp./cm², kathodische Stromdichte 0,0107 Amp./cm², Strommenge der Kaffeinmenge proportional, i. M. 250 Amp.-Min. auf 4,24 gr Kaffein, Temp. 18°.

Kaffein	4,2523	8,6432	11,591	21,231 gr
Amalinsäure . .	2,350	5,052	7,012	13,551 gr
Stoffausbeute . .	68,34	72,48	75,02	79,14 %

Die neueste Ausbeutebestimmung bei der *chemischen* Darstellung von Amalinsäure stammt von *H. Biltz*[1]); er oxydiert Kaffein nach *Emil Fischer*[2]) mit Salzsäure und Kaliumchlorat, filtriert von etwas Apokaffein und Iso-apokaffein ab und reduziert das im Filtrat befindliche Dimethyl-alloxan vorsichtig mit Stannochlorid; die Ausbeute an 1, 3, 1′, 3′-Tetramethyl-alloxantin = Amalinsäure erreichte 84%, gegen 60—70% bei den früheren Vorschriften. Die elektrochemische Darstellungsmethode kann sich laut dem letzten Versuch obiger Tabelle mit gesättigter Kaffeinlösung bezüglich der Ausbeute mit der von *H. Biltz* messen; in Beziehung auf Bequemlichkeit und Einfachheit verdient sie den Vorzug, weil die Amalinsäure in einer einzigen Operation erhalten wird.

h) Bei elektrochemischer Oxydation mit Diaphragma scheidet sich keine Amalinsäure ab; die klare Lösung wird mit Äther extrahiert und ergibt einen Syrup, aus welchem beim Stehen Dimethyl-alloxan[3]) (XVIII) auskrystallisiert. Es gibt mit Cuprihydroxyd Blaufärbung und wird durch Schwefelwasserstoff zu Amalinsäure reduziert.

0,1232 gr Subst. gaben 15,2 cm³ N_2 (15,2°, 731 mm)

$C_6H_{10}O_6N_2$ ($C_6H_6O_4N_2 + 2\,H_2O$) Ber. N 13,60%

Gef. „ 13,88%

i) Apokaffein (XX) wird in untergeordneten Mengen neben Amalinsäure gebildet und der Lösung mit Äther entzogen. Aus Äther und Benzol umkrystallisiert, Smp. 143°; aus Wasser umkrystallisiert, Smp. 150°.

0,0980 gr Subst. gaben 18,2 cm³ N_2 (25°, 743 mm)

0,1258 gr Subst. gaben 21,9 cm³ N_2 (15°, 746 mm)

$C_7H_7O_5N_3$ Ber. N 19,73%

Gef. „ 19,91; 20,13%

Bei normalen Oxydationsversuchen, wie z. B. dem letzten der Versuchsserie *g)*, entstanden aus 21,231 gr Kaffein neben 13,55 gr Amalinsäure nur 0,98 gr Apokaffein (4,6% Stoffausbeute).

Verwendet man als Anode ein Platindrahtnetz, als Kathode einen dünnen Bleistab (mit hoher Stromdichte und geringer Reduktionswirkung), so kann man (ohne Diaphragma) Dimethyl-alloxan, Amalinsäure und Apokaffein nebeneinander erhalten;

[1]) B. **45**, 3674 (1912).

[2]) A. **215**, 257 (1882).

[3]) *R. Maly* und *R. Andreasch*, M. **3**, 92 (1882).

die Amalinsäure wird abfiltriert, die beiden andern Körper mit Äther herausgeholt und nachher auf Grund der grösseren Löslichkeit des Dimethyl-alloxans in Wasser getrennt.

10 gr Kaffein, 100 cm³ 3-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,019 Amp./cm². Kathodische Stromdichte 0,09 Amp./cm²; Temperatur 20°. Die Stoffausbeuten stehen in Klammern hinter dem Gewicht des Produkts.

Strommenge	473,2	527,5	590,8 Amp.-Min.
Dimethyl-alloxan [1]) . . .	0,6 (6,2%)	0,7 (7,2%)	0,6 (6,2%)
Amalinsäure	1 gr (12,4%)	1 gr (12,4%)	0 (Tonzelle)
Apokaffein	0,495 (4,9%)	0,65 (6,5%)	0,75 (7,5%)

k) Dimethyl-parabansäure (XXI) entsteht bei sehr langer Elektrolysendauer und unter gleichzeitigem starken Abbau; sie wurde nicht isoliert, sondern durch Abscheidung von Calciumoxalat beim Erwärmen mit ammoniakalischer Calciumchloridlösung erkannt.

l) Ameisensäure wird aus dem sauren Elektrolyten nach dem Abfiltrieren der Amalinsäure durch Destillation ausgetrieben und das Destillat mit Natronlauge titriert.

4,2644 gr Kaffein, 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271 Amp./cm², kathodische Stromdichte 0,01 Amp./cm², Temp. 18°.

Strommenge	255,6	271,4 Amp.-Min.
cm³ 0,1-n. NaOH . . .	90,8	95,4
Stoffausbeute	45%	47 %

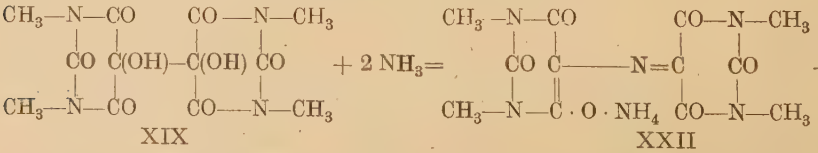
Der Ausbeuteberechnung liegt die Oxydationsgleichung

$$C_8H_{10}O_2N_4 \text{ (Kaffein)} + O + 2\,\text{Farad} = C_6H_6O_4N_2 \text{ (Dimethyl-alloxan)} + \\ + NH_2 \cdot CH_3 + NH_3 + HCOOH$$

zugrunde, nach welcher 4,24 gr Kaffein (0,02 Mol), 0,02 Mol Ameisensäure entsprechend 200 cm³ 0,1-n. Natronlauge liefern sollten. Die angewandten Strommengen belaufen sich ca. auf das Vierfache der berechneten, und durch den Überschuss ist die Ameisensäure teilweise bis zu Kohlendioxyd oxydiert worden.

6. Kaffein in essigsaurer Lösung.

Bei Abwesenheit von Mineralsäuren nimmt die elektrochemische Oxydation des Kaffeins einen ganz andern Verlauf, der Elektrolyt färbt sich immer deutlicher rot, und es entsteht tetramethyl-purpursaures Ammonium (XXII), dem *Rochleder*[2]) seinerzeit den ungeschickt gewählten Eigennamen „Murexoin" beigelegt hat. Seine Bildung erklärt sich dadurch, dass das nach der Oxydationsgleichung im Abschnitt *l)* des vorigen Kapitels entstehende Ammoniak, unbehindert durch die vorhandene Essigsäure, das 1,3,1′,3′-Tetramethyl-alloxantin (XIX) in das dem Murexid entsprechende tetramethyl-purpursaure Ammonium umwandelt:



XIX XXII

[1]) Die wahre Ausbeute ist höher, da nur ein Teil des Dimethyl-alloxans aus der syrupösen Masse auskrystallisiert. [2]) A. **71**, 1 (1849); **73**, 56 (1850).

Die Formel XXII soll in keiner Weise zur Frage der richtigen Wahl unter den möglichen Tautomeren[1]) Stellung nehmen. Sobald wir die Ursache der Rotfärbung erkannt hatten, lag es nahe, durch absichtlichen Zusatz von Ammoniumacetat die Ammoniakmenge zu vergrössern und die Bedingungen zur Bildung des tetramethyl-purpursauren Ammoniums zu verbessern.

8 gr Kaffein, 120 cm³ 50-proz. Essigsäure, Platindrahtnetzanode mit 0,009 bis 0,011 Amp./cm² Stromdichte, Bleistabkathode mit 0,03—0,04 Amp./cm², Temp. 45—50°, für 2 Farad/Mol berechnete Strommenge 121 Amp.-Min.

Strommenge	293,6	288,6	339 Amp.-Min.
$CH_3COO \cdot NH_4$	1	2	3,2 gr
Tetramethyl-purpursaures Ammonium	1,95	1,70	0,70 gr
Stoffausbeute	30,5	26,5	10,9%

Ein grösserer Ammoniumacetatzusatz ist nicht zu empfehlen, weil er vermutlich den Strom zur *Kolbe*'schen Synthese verbraucht. Die im Verlauf der Elektrolyse immer intensiver, schliesslich violettrot gefärbte Lösung wird durch Eindampfen im Vakuum von Essigsäure und Wasser befreit, und der oft harzartige rote Rückstand mit Wasser aufgenommen; dabei krystallisiert das tetramethyl-purpursaure Ammonium aus und ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein. Die zinnoberroten vierseitigen dichroitischen Prismen entsprechen völlig der Beschreibung von *Brunn*[2]). Erwärmt man es mit Salzsäure auf dem Wasserbad, so liefert es Amalinsäure zurück, wodurch die volle Analogie mit dem Verhalten des Murexids[3]) hergestellt und das Fragezeichen beim „Murexoin" im *Beilstein*'schen Handbuch[4]) erledigt ist.

0,0944 gr Subst. gaben 21,3 cm³ N_2 (23,5°, 737 mm)
$C_{12}H_{16}O_6N_6$ Ber. N 24,70%
Gef. „ 24,46%

Um die Brauchbarkeit unserer Hypothese über die Wirkung des Ammoniaks in der essigsauren Lösung zu prüfen, suspendierten wir 3 gr Amalinsäure in 200 cm³ 50-proz. Essigsäure, gaben 3 gr Ammoniumacetat zu und erwärmten auf 56°. Alsbald trat Auflösung der Amalinsäure und Rotfärbung ein. Nach einstündigem Digerieren wurde im Vakuum eingedampft und der rote Rückstand aus Wasser krystallisiert. Ausbeute: 1 gr tetramethyl-purpursaures Ammonium.

Weitere Tetramethylpurpurate.

a) Tetramethyl-purpursaures Natrium. Verwendet man bei der Elektrolyse an Stelle von Ammoniumacetat Natriumacetat, so erhält man das Natriumsalz der Tetramethyl-purpursäure, indem die elektrochemische Oxydation dann nur noch die zur Verknüpfung der Alloxankerne nötige Ammoniakmolekel liefert. 8 gr Kaffein, 140 cm³ 50-proz. Essigsäure, 1 gr Natriumacetat $CH_3 \cdot COONa + 3\ H_2O$, 307,3 Amp.-Min.

[1]) Vgl. *Piloty*, A. **333**, 53 (1904).
[2]) B. **21**, 514 (1888).
[3]) *Piloty*, A. **333**, 55 (1904).
[4]) 3. Aufl., Bd. I. 1403, Splt. I. 787.

Temp. 50°. Produkt 1,579 gr tetramethyl-purpursaures Natrium oder 24,3% Stoffausbeute. Mikrokrystallinische violette Nädelchen, glitzert grünlich im auffallenden Licht, gibt eine tief violettrote wässrige Lösung, dunkler als die des Ammoniumsalzes. Es lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisieren, doch tritt dabei oft Zersetzung ein. Säuren und Laugen entfärben sofort.

0,2111 gr Subst. gaben 0,0437 gr Na_2SO_4
0,2167 gr Subst. gaben 40,7 cm³ N_2 (24°, 740 mm)
$C_{12}H_{12}O_6N_5Na$ Ber. Na 6,66 N 20,29%
Gef. „ 6,70 „ 20,38%

Das Salz lässt sich rein chemisch gewinnen durch Erwärmen einer Suspension von 1 gr Amalinsäure in 50-proz. Essigsäure unter Zusatz von 0,4 gr Ammoniumacetat und 3 gr Natriumacetat.

b) Tetramethyl-purpursaures Kalium. 4 gr Amalinsäure, 150 cm³ 50-proz. Essigsäure, 0,8 gr Ammoniumacetat und 2,5 gr Kaliumhydroxyd gaben 2,5 gr tetramethylpurpursaures Kalium, in Form hellroter, dem Ammoniumsalz ähnlicher, in Wasser ziemlich schwer löslicher feiner Kryställchen (59,2% Ausbeute).

0,3800 gr Subst. gaben 0,0930 gr K_2SO_4
$C_{12}H_{12}O_6N_5K$ Ber. K 10,82%
Gef. „ 10,98%

c) Tetramethyl-purpursaures Barium zeigt in festem Zustand grünlichen Goldglanz, ist aber in wässriger Lösung ebenfalls violettrot; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,4797 gr Subst. gaben 0,1428 gr $BaSO_4$
$(C_{12}H_{12}O_6N_5)_2Ba$ Ber. Ba 17,57%
Gef. „ 17,52%

d) Tetramethyl-purpursaures Calcium. Beim Versuch der Darstellung auf dem beschriebenen Wege bekamen wir ein Doppelsalz von Calcium-tetramethyl-purpurat und Calciumacetat in roten glänzenden Nadeln, der Formel

$$C_{12}H_{12}O_6N_5 \cdot Ca \cdot OOC \cdot CH_3 + 2\,H_2O$$

entsprechend.

e) Tetramethyl-purpursaures Blei. Auch hier entstanden Doppelsalze mit Acetat, wenn man von essigsäurehaltigen Lösungen ausging. Dagegen lieferte tetramethylpurpursaures Ammonium mit Bleinitratlösung eine Fällung von rotviolettem, schwer löslichem Blei-tetramethyl-purpurat.

0,2403 gr Subst. gaben 0,0863 gr $PbSO_4$
$(C_{12}H_{12}O_6N_5)_2\,Pb$ Ber. Pb 24,33%
Gef. „ 24,53%

f) Vergleichsversuche über die Säurebeständigkeit des Ammonium-tetramethylpurpurats. 20 cm³ 0,01-n. Ammonium-tetramethyl-purpuratlösung, versetzt mit 20 cm³ der 2-n. Lösungen verschiedener Säuren, entfärbte sich je nach der Stärke der Säure in folgenden Zeiträumen:

HCl	Weinsäure	Citronensäure	HCOOH	CH_3COOH	Isobuttersäure	Borsäure
5 Min.	35 Min.	60 Min.	90 Min.	5 Stdn.	24 Stdn.	keine Wirk.

Zusatz von untergeordneten Mengen Ammoniak, die bei weitem nicht zur Neutralisation der Säure hinreichen, stabilisieren das Tetramethylpurpurat weitgehend.

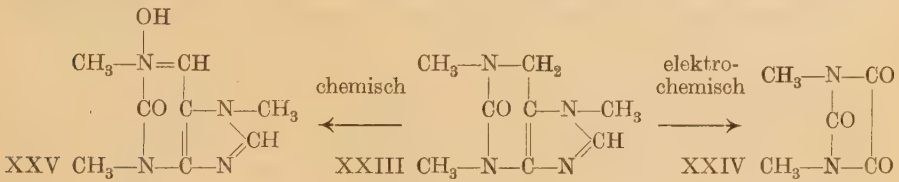
20 cm³ 0,01-n. Ammonium-tetramethyl-purpurat, 20 cm³ 2-n. Essigsäure, Zimmertemperatur

Zusatz	0	1	2	3	4	5	cm³ 2-n. NH_3
Entfärbung nach .	6	33	47	72	96	120	Stunden

Diese Versuche machen den günstigen Einfluss des Ammoniumacetatzusatzes bei der Elektrolyse verständlich; das Ammoniak resp. das Ammoniumion hat eine spezifische Wirkung, indem es den Zerfall der Tetramethyl-purpursäuremolekel an der Stickstoffbrücke hintanhält.

7. Desoxy-kaffein in schwefelsaurer Lösung.

5,94 gr Desoxy-kaffein (XXIII) (aus Kaffein durch elektrochemische oder durch rein chemische[1]) Reduktion dargestellt), gelöst in 100 cm³ n.Schwefelsäure, wurde an einer Bleidioxydanode mit 480 Amp.-Min. (entspr. 10 Farad pro Molekel) oxydiert, unter Verwendung eines Diaphragmas, und lieferte, nach Entfernung der Sulfationen durch Neutralisation mit Bariumhydroxyd, beim Eindampfen des Filtrats im Vakuum einen Sirup, aus dem im Exsiccator 0,5 gr Dimethyl-parabansäure[2]) (XXIV) in charakteristischen glänzenden Blättchen vom Smp. 145,5° auskrystallisierten; mit Calciumchlorid und Ammoniak erwärmt zeigt sich prompte Ausscheidung von Calciumoxalat. Die Stoffausbeute beträgt 11,6%. Im Vergleich zu der von *Th. B. Baillie* und *J. Tafel*[3]) durchgeführten chemischen Oxydation mit Bleidioxyd in Eisessig, welche zum 3,7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd (XXV) führt, vergegenwärtigt die elektrochemische Oxydation einen viel rücksichtsloseren Eingriff.



8. Zusammenfassung.

Die anodische Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung und in saurer Lösung, und die anodische Oxydation des Theobromins in saurer Lösung verlaufen analog den Versuchen mit wirksamen chemischen Oxydationsmitteln. Dagegen liefert Kaffein in mineralsaurer Lösung durch die kombinierte Wirkung von Anode und Kathode Tetramethyl-alloxantin in guter Ausbeute, während in essigsaurer Lösung dazu noch der Einfluss des durch die Oxydation entstehenden Ammoniaks kommt, und so als Produkt Salze der Tetramethyl-purpursäure entstehen. Desoxy-theobromin und Desoxy-kaffein werden an der Anode in schwefelsaurer Lösung bis zu den entsprechenden methylierten Parabansäuren abgebaut und somit viel tiefer greifend oxydiert, als durch die bisher verwendeten chemischen Oxydationsmittel.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

---

[1]) *Fr. Fichter* und *W. Kern*, Helv. **9**, 380 (1926).
[2]) *Maly* und *Hinteregger*, M. **2**, 88 (1881).
[3]) B. **32**, 3215 (1899).

Über chemische Reduktion von Kaffein und Theobromin zu den Desoxykörpern

Als es *Julius Tafel* 1899 im Verlauf seiner Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion gelang, im Kaffein an präparierten reinen Bleikathoden in stark schwefelsaurer Lösung den Sauerstoff einer Carbonylgruppe durch zwei Wasserstoffatome zu ersetzen und so das Desoxy-kaffein[1]) zu gewinnen, so glaubte er, dass eine derartige Hydrierung nur durch die leistungsfähige elektrochemische Methode zu erzwingen sei. Er dehnte die Reaktion auf das Theobromin[2]), die Harnsäure[3]) und zahlreiche verwandte Verbindungen[4]) aus; und seither werden die Desoxy-xanthine in den Lehrbüchern der Elektrochemie als spezifische Beispiele der einzigartigen Wirksamkeit von Kathoden mit hoher Überspannung in Anspruch genommen.

Bei Gelegenheit von Studien über das Wesen der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese wurde die Forderung aufgestellt[5]), dass jede elektrochemische Reaktion an unangreifbaren Elektroden mit rein chemischen Mitteln nachgeahmt werden kann, und dass sich umgekehrt jede (in wässeriger Lösung verlaufende) chemische Reaktion auch elektrochemisch erzwingen lässt, wenn nur das nötige Potential erreicht wird. Dieser Grundsatz hat uns unter anderm den Weg gewiesen zur elektrochemischen Darstellung der Perphosphate und der Phosphormonopersäure[6]), die vorher nur mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd zugänglich waren; anderseits leitete er uns zur Gewinnung von Persulfaten aus Bisulfaten ohne Elektrolyse, mit Hilfe von gasförmigem Fluor[7]). Die angeführten beiden Beispiele betreffen Fälle von Oxydationen; aber der Grundsatz gilt geradesogut für Reduktionen, und das hat uns dazu veranlasst, die Darstellung von Desoxy-xanthinen auf rein chemischem Weg zu versuchen. Sie gelingt in der Tat ohne besondere Schwierigkeit durch Reduktion von Kaffein

---

[1]) *Thomas B. Baillie* und *Julius Tafel*, B. **32**, 75; 3206 (1899); *C. F. Boehringer & Söhne*, DRP. 108577 (1898). Frdl. **5**, 862, erloschen 1905.

[2]) *Julius Tafel*, B. **32**, 3194 (1899).

[3]) *Julius Tafel*, B. **34**, 258; 1181 (1901).

[4]) *Julius Tafel* und *Julius Dodt*, B. **40**, 3752 (1907); wir haben nur die wichtigsten Stellen zitiert.

[5]) *Fr. Fichter* und *Eduard Krummenacher*, Helv. **1**, 150 (1918).

[6]) *Fr. Fichter* u. *Jakob Müller*, Helv. **1**, 297 (1918); *Fr. Fichter* u. *A. Rius y Mirò*, Helv. **2**, 3 (1919).

[7]) *Fr. Fichter* und *Karl Humpert*, Helv. **6**, 640 (1923).

und von Theobromin mit gutem Zinkstaub in salzsaurer oder bromwasserstoffsaurer Lösung. Bei der Harnsäure haben wir einstweilen die Hemmnisse, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen liegen, noch nicht überwinden können. Die von *J. Tafel*[1]) angeführte Tatsache, dass *Emil Fischer*[2]) auch bei monatelanger Einwirkung von Natriumamalgam keine Reduktion der Harnsäure habe bewerkstelligen können, darf aber nicht von weiteren Versuchen abschrecken; denn *Tafel*'s elektrochemische Methode arbeitet in stark saurer, nicht in alkalischer Lösung, und diese Bedingung muss bei der chemischen Nachahmung des Versuchs beibehalten werden.

Desoxy-kaffein.

Man löst 15 gr Kaffein in 130—180 cm³ konz. Salzsäure, erwärmt, wenn nötig, auf dem Wasserbade gelinde und trägt reinen Zinkstaub (*Kahlbaum*) in Anteilen ein, wobei die Temperatur sich bis zu 70° steigert. Nach beendeter stürmischer Reaktion wird die Lösung noch 12 Stunden der Ruhe überlassen, dann vom unangegriffenen Zinkstaub abfiltriert und mit Natronlauge alkalisiert; der grösste Teil des Zinkions fällt als Hydroxyd aus, der kleinere geht als Zinkat in Lösung. Sowohl das Filtrat als der Zinkhydroxydniederschlag werden mit Chloroform erschöpfend ausgezogen (letzterer nach dem Trocknen; Extraktion im *Soxhlet*), und das erhaltene Gemisch von Kaffein und Desoxy-kaffein nach *J. Tafel*[3]) getrennt, auf Grund der stärker basischen Eigenschaften des Desoxykörpers. Das Desoxy-kaffein wird dreimal aus Essigester umkrystallisiert; es scheidet sich mit einer Molekel Krystallwasser ab und schmilzt bei 115° (*Tafel* fand bei raschem Erhitzen gegen 118°).

0,7281 gr Subst. verloren bei 100° 0,0675 gr H_2O
$C_8H_{12}ON_4 \cdot H_2O$ Ber. H_2O 9,09%
Gef. „ 9,27%

Das wasserfreie Präparat schmolz bei 146° (*J. Tafel*: 147—148°).

0,1124 gr Subst. gaben 32,8 cm³ N_2 (24,5°, 736 mm)
$C_8H_{12}ON_4$ Ber. N 31,28%
Gef. „ 31,40%

Folgende Zusammenstellung (Tabelle 1) zeigt die Ausbeuten bei Variation der Verhältnisse; beim dritten Versuch wurde während der Reduktion Chlorwasserstoffgas eingeleitet, beim vierten wurde an Stelle von Salzsäure konzentrierte Bromwasserstoffsäure angewandt.

Die Reduktion des Kaffeins ist um so sicherer zu erzielen, je lebhafter die Wasserstoffentwicklung verläuft; 20- oder 10-proz. Salzsäure geben schlechte Ausbeuten. Mit Schwefelsäure gelingt der Versuch nur mangelhaft: mit 30-proz. Säure erhält man etwas Desoxykaffein, mit 10- oder 50-proz. Säure aber nichts, weil der Angriff des Zinks im einen Fall durch die zu niedrige, im andern Fall durch die zu

[1]) B. **34**, 258 (1901). [2]) B. **17**, 329 (1884). [3]) B. **32**, 75 (1899).

hohe Konzentration der Säure verlangsamt wird. Konzentrierte Bromwasserstoffsäure erlaubt wegen ihres höhern Siedepunktes die Reaktion zu rascherem Verlauf zu steigern.

Tabelle 1

Kaffein angewandt	zurück	Säure	Temp. und Dauer	Desoxy-kaffein	Ausbeute bezogen auf das angegriffene Kaffein
1. 15 gr	10 gr	140 cm³ konz. HCl	9 Std. 45° 12 Std. 20°	1,28 gr	27,4%
2. 15 gr	9,5 gr	180 cm³ konz. HCl	10 Std. 50° 12 Std. 15°	1,68 gr	32,8%
3. 15,9 gr	8 gr	130 cm³ konz. HCl HCl-gas eingeleitet	9 Std. 50° 12 Std. 20°	2,30 gr	31,2%
4. 15 gr	11,0 gr	120 cm³ konz. HBr	8 Std. 40° 12 Std. 20°	1,68 gr	44,9%

Desoxy-theobromin.

Man löst 10 gr Theobromin in 150—200 cm³ konz. Salzsäure und reduziert dann im Verlauf von 8 Stunden durch allmähliches Eintragen von 50—60 gr Zinkstaub bei 50—70°; oberhalb 70° und unterhalb 50° erhält man schlechte Ausbeuten. Nach 12-stündigem Stehen wird mit starker Natronlauge oder Kalilauge unter Kühlung (die Temperatur soll nicht über 40° steigen) neutralisiert, und der Niederschlag, der Desoxy-theobromin, Zinkhydroxyd und Alkalichlorid enthält, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das in Alkohol leicht lösliche Desoxy-theobromin wird dem Gemisch im *Soxhlet*-Apparat entzogen; beim starken Einengen der alkoholischen Lösung krystallisiert Desoxy-theobromin aus. Beim Reinigen durch Umkrystallisieren aus Wasser bleibt viel Desoxy-theobromin in der Mutterlauge; aus dieser kann es mit Hilfe von Pikrinsäurelösung als Pikrat gefällt werden. Das erhaltene Desoxy-theobromin krystallisiert aus Wasser mit zwei Molekeln Krystallwasser, die es bei 100—120° verliert; seine wässrige Lösung entfärbt sowohl Permanganatlösung als Bromwasser.

0,1038 gr Subst. gaben 25,7 cm³ N_2 (16°, 738 mm)
0,6565 gr Subst. verloren bei 100—120° 0,1147 gr H_2O
$C_7H_{10}ON_4 \cdot 2\,H_2O$ Ber. N 27,72 H_2O 17,82%
Gef. „ 27,88 „ 17,48%

Das wasserfreie Desoxy-theobromin schmilzt unscharf von 210 bis 215° (*J. Tafel*[1]) 200—215°).

0,1294 gr Subst. gaben 38,6 cm³ N_2 (17°, 742 mm)
$C_7H_{10}ON_4$ Ber. N 33,73%
Gef. „ 33,62%

[1]) B. **32**, 3194 (1899).

Das Desoxy-theobromin-pikrat ist sehr schwer löslich; es schmolz unter Zersetzung bei 205° (*J. Tafel* 205°, Zers.).

0,1065 gr Subst. gaben 23,2 cm³ N_2 (14°, 743 mm)
$C_{13}H_{13}O_8N_7$ Ber. N 24,81%
Gef. „ 24,92%

Auch bei diesem Beispiel mag eine tabellarische Aufstellung (Tabelle 2) einen Überblick über die Ausbeuten vermitteln:

Tabelle 2

Ausgangsmaterial: jeweils 10 gr Theobromin.

Säure	Temperatur und Dauer	Ausbeute: Desoxy-theobromin $C_7H_{10}ON_4 \cdot 2\,H_2O$	Ausbeute: Desoxy-theobromin-pikrat	Gesamtausbeute
1. 220 cm³ konz. Salzsäure	8 Std. 50—70°			
	12 Std. 15°	4 gr	—	35,6%
2. „	8 Std. 80—90°			
	12 Std. 20°	wenig	—	—
3. „	8 Std. 30—40°			
	12 Std. 20°	1 gr	—	8,9%
4. „	8 Std. 5—15°			
	12 Std. 17°	1,5 gr	—	13,4%
5. 150 cm³ konz. Salzsäure; HCl-gas eingeleitet	8 Std. 50—70°			
	12 Std. 20°	1,2 gr	7 gr	42,6%
6. „	8 Std. 50—70°			
	12 Std. 20°	3,2 gr	3,4 gr	44%
7. „	24 Std. 50—70°	—	7 gr	31,9%
8. „	8 Std. 50—70°			
	36 Std. 20°	2,6 gr	1,8 gr	31,35%

An Rohprodukt erhielten wir in den besten Versuchen ca. 6 gr, entsprechend 50—60% Ausbeute. *J. Tafel* bekam 60—70%, das DRP. 108577 spricht von 60%. Um bei der Aufarbeitung der stark sauren Reduktionsflüssigkeit an Lauge zu sparen, wurde gelegentlich zuerst im Vakuum eingedampft und dann erst neutralisiert. Die Ausbeute verminderte sich dadurch bei einem Ansatz entsprechend Versuch 6 auf 30,1%, aber der Laugenverbrauch ist viel geringer.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Kaffein wird in schwefelsaurer Lösung an Bleidioxydanoden zu Dimethyl-alloxan oxydiert.
2. Wird die Elektrolyse ohne Diaphragma durchgeführt, so erleidet das Dimethylalloxan an der Bleikathode gleichzeitig Reduktion zu Amalinsäure = Tetramethyl-alloxantin. Der Einfluss sämtlicher variablen Faktoren auf die Ausbeute wird genau untersucht.
3. Ausser Dimethyl-alloxan entstehen bei der elektrochemischen Oxydation des Kaffeins noch Apokaffein; ferner neben dem Dimethyl-alloxan Ammoniak, Methylamin und Ameisensäure.
4. Kaffein, in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumacetat elektrolysiert, liefert an Platinanoden und Bleikathoden zunächst ebenfalls Amalinsäure, die aber in Gegenwart des Ammoniumacetates in tetramethyl-purpursaures Ammonium übergeht.
5. Dasselbe tetramethyl-purpursaure Ammonium erhält man rein chemisch durch Erwärmen von Amalinsäure mit 50% ammoniumacetathaltiger Essigsäure.
6. Enthält die elektrolytische Lösung an Stelle von Ammoniumacetat Natriumacetat, so entsteht tetramethyl-purpursaures Natrium.
7. Darstellung und Analyse von tetramethyl-purpursaurem Kalium.
8. Darstellung und Analyse von tetramethyl-purpursaurem Barium.
9. Darstellung und Analyse von Calcium-acetat-tetramethyl-purpurat.
10. Darstellung und Analyse von tetramethyl-purpursaurem Blei.
11. Die Beständigkeit tetramethyl-purpursaurer Salze beim Zusatz von Säuren verschiedener Stärke wird genau untersucht. Isobuttersäure zersetzt erst in 24 Stunden.
12. Die Beständigkeit tetramethyl-purpursaurer Salze gegenüber nicht zu starken Säuren (Weinsäure oder schwächere Säuren) wird in schlagender Weise gesteigert durch die Gegenwart von Ammoniumsalzen, welche offenbar die Molekel der Tetramethyl-purpursäure vor dem Herausreissen von Ammoniak bewahren.
13. Desoxykaffein wird in schwefelsaurer Lösung an Bleidioxydanoden zu Dimethyl-parabansäure oxydiert; dabei entsteht kein Dimethyl-alloxan als Zwischenprodukt.
14. Theobromin wird in schwefelsaurer Lösung an Bleidioxydanoden zu Methyl-alloxan, Harnstoff, Methylamin, Ammoniak und Ameisen-

säure oxydiert. Der Einfluss sämtlicher Variablen wird genau untersucht.

15. Als erstes Oxydationsprodukt des Theobromins wird in kleiner Menge 3,7-Dimethyl-harnsäure-glykol gebildet. Dagegen sind 3-Methyl- oder 7-Methyl-xanthin nicht nachzuweisen.
16. Bei lange fortgesetzten Elektrolysen wird aus Theobromin schliesslich Monomethyl-parabansäure gebildet.
17. Desoxy-theobromin wird in schwefelsaurer Lösung an Bleidioxydanoden glatt zu Monomethyl-parabansäure oxydiert.
18. Harnsäure wird bei Gegenwart eines Überschusses von Lithiumcarbonat an Bleidioxydanoden ohne Diaphragma zu Allantoin oxydiert. Die Wirkung der verschiedenen variablen Faktoren auf die Ausbeute wird genau untersucht.
19. Bei länger fortgesetzter Oxydation wird aus Harnsäure in Lithiumcarbonatlösung Carbonyl-diharnstoff erhalten, d.h. dasselbe Produkt, das auch bei chemischer Oxydation mit Wasserstoffperoxyd entsteht.
20. Der Carbonyl-diharnstoff bildet sich über Allantoin als Zwischenprodukt, entgegen der Meinung der bisherigen Autoren.
21. Noch längere Elektrolysendauer oxydiert auch den Carbonyl-diharnstoff schliesslich zu Harnstoff und Kohlendioxyd.
22. Eine am Anfang der Elektrolysen in Lithiumcarbonatlösung auftretende auffallende Gelbfärbung konnte in ihrer Ursache nicht aufgeklärt werden.
23. Harnsäure, gelöst in 75% Schwefelsäure, wird an Bleidioxydanoden wie durch chemische Oxydationsmittel zu Alloxan, Parabansäure und Harnstoff oxydiert.
24. Kaffein lässt sich durch Zinkstaub in stark salzsaurer oder bromwasserstoffsaurer Lösung zu Desoxykaffein reduzieren, wie an präparierten Bleikathoden in starker Schwefelsäure.
25. Theobromin lässt sich durch Zinkstaub in salzsaurer Lösung am besten unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas ebenso gut zu Desoxy-theobromin reduzieren wie an präparierten Bleikathoden in starker Schwefelsäure.
26. Desoxy-theobromin lässt sich aus verdünnter wässriger Lösung in Form des Pikrates sozusagen quantitativ ausfällen.
27. Harnsäure wird durch Zinkstaub in stark saurer Lösung nicht nennenswert angegriffen.

Ueber die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumbicarbonatlösung bei Körpertemperatur [1])

Bei Untersuchungen über die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumcarbaminat- und Ammoniumcarbonatlösungen durch elektrochemische Oxydation kamen *Fr. Fichter, H. Steiger* und *Th. Stanisch*[2]) zum Schluss, dass es möglich ist, aus verdünnten Lösungen von Ammoniumcarbonat durch einfaches Erwärmen auf Körpertemperatur Harnstoff zu erhalten, dass hiezu vermutlich das Ammoniumbicarbonat sich am besten eignet, weil in seiner Lösung Carbaminat unbeständig ist, dass aber allerdings die Einstellung des Gleichgewichts Jahre erfordern würde. Die Versuche stiessen damals auf die Schwierigkeit, ein Gefässmaterial zu finden, das der längeren Einwirkung verdünnter Ammoniumcarbonatlösung standhielt; die mit Glasgefässen erhaltenen vorläufigen Harnstoffausbeuten waren viel zu hoch ausgefallen, weil bei der Fällung von Dixanthyl-harnstoff mit dem Xanthydrolreagens nach *R. Fosse*[3]) starke Verunreinigung mit Kieselsäure erfolgte.

Wir haben nun jene Versuche unter günstigeren Umständen weiter geführt, nachdem Herr Ing.-Chem. *Fritz Kuhn*[4]) † gefunden hatte, dass Flaschen aus Berliner Porzellan[5]) eine genügende Widerstandsfähigkeit besitzen und dass man die Reaktionsdauer durch Katalysatoren abkürzen kann.

1. Reinigung der Reagentien. Apparatur.

Das Ammoniumbicarbonat haben wir selbst dargestellt durch Zusammenleiten von Ammoniak und Kohlendioxyd in reines Wasser.

1,2208 gr Subst. verbrauchten 15,407 cm³ n. HCl
1,2100 gr Subst. verbrauchten 15,275 cm³ n. HCl
1,0180 gr Subst. gaben 0,5602 gr CO_2
1,1481 gr Subst. gaben 0,6340 gr CO_2

$NH_4 . HCO_3$ Ber. NH_3 21,55 CO_2 55,66%
Gef. „ 21,50; 21,50 „ 55,02; 55,22%

20 gr des Präparates ergaben beim Glühen keinen wägbaren Rückstand.

[1]) Eine ausführliche Beschreibung der Versuche enthält die handschriftliche Original-Diss. des Hrn. *Walter Kern*, Basel 1925, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie.

[2]) Verh. Basler Naturf. Ges. **28**, II. 66 (1917); Z. El. Ch. **24**, 41 (1918).

[3]) C. r. **145**, 813 (1907); **157**, 948 (1913); **158**, 1076, 1432 (1914); **159**, 253 (1914).

[4]) Vgl. Helv. **7**, 167 (1924), Fussnote.

[5]) Auch Flaschen aus reinem Zinn sind brauchbar, werden aber merklich angegriffen.

Als Wasser diente nicht nur bei der Bereitung des Bicarbonats, sondern auch für die Versuche selbst ausschliesslich aus einem Zinnapparat destilliertes Wasser. Als Gefässe benützten wir zwei Flaschen aus der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin, von 300 cm^3 Inhalt, mit eingeriebenem Porzellanstopfen. Zum Eindampfen der Lösungen am Schluss der Versuche kamen Platinschalen zur Verwendung. Blindversuche, wo 20 gr Ammoniumbicarbonat in 200 cm^3 Wasser einfach eingedampft und mit Xanthydrolreagens gefällt wurden, ergaben Niederschläge von 0,0003 gr, im Wesentlichen anorganischer Natur; dieses Gewicht wurde von den bei den Hauptversuchen erhaltenen Niederschlägen abgezogen.

Zur Erhitzung der Flaschen diente ein kleiner Brutschrank der Firma *M. Schaerer A.-G.* in Bern; die Temperatur lässt sich darin, wenn der elektrische Kontakt des Thermoregulators sauber gehalten wird, leicht wochenlang innerhalb 2^0 konstant halten. Die Flaschen wurden während der Erwärmung mit Hilfe eines Motors in Drehung gebracht, um das Absitzen der pulverförmigen Katalysatoren zu verhindern. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung auf dem Wasserbad in der Platinschale eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, filtriert, und nach dem Zusatz von Eisessig entsprechend der Vorschrift von *R. Fosse*[1]) mit einer methylalkoholischen Lösung von Xanthydrol gefällt. Die erhaltenen Niederschläge, glänzende Blättchen, wurden auf ihre Löslichkeit in Pyridin und auf den Schmelzpunkt geprüft: Dixanthyl-harnstoff ist in Pyridin löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 261^0.

2. Wahl des Katalysators.

Wir arbeiteten zuerst mit verschiedenen Kohlesorten, nämlich mit käuflicher Tierkohle (mit Salzsäure ausgekocht und geglüht), mit Carbogran (medizinische Kohle der Firma *G. Roth* in Basel), und mit Zuckerkohle (von *C. A. F. Kahlbaum*); folgendes waren die Ergebnisse:

Tabelle 1

$NH_4 \cdot HCO_3$	H_2O	Temp.	Dauer	Katalysator	Dixanthyl-harnstoff
20 gr	200 cm^3	37^0	8 Tage	10 gr Tierkohle	0,0094 gr
20 gr	200 cm^3	37^0	8 Tage	2 gr Carbogran	0,0075 gr
20 gr	200 cm^3	37^0	8 Tage	10 gr Carbogran	0,0113 gr
5 gr	200 cm^3	37^0	14 Tage	10 gr Zuckerkohle	0,0021 gr
20 gr	200 cm^3	37^0	14 Tage	10 gr Zuckerkohle	0,0058 gr
20 gr	200 cm^3	37^0	14 Tage	10 gr Zuckerkohle	0,0023 gr

[1]) Vgl. auch *Fichter, Steiger* und *Stanisch*, Verh. Basler Naturf. Ges. **28**, II. 73 (1917).

Alle 6 Versuche verliefen positiv, die an sich geringen Ausbeuten waren aber je nach der Kohleart sehr verschieden, und mit derselben Kohlesorte nicht konstant.

Der Katalysator muss nicht Kohle sein, die Harnstoffbildung gelingt auch mit Platinmohr, wenngleich weniger gut.

Tabelle 2

$NH_4 \cdot HCO_3$	H_2O	Temp.	Dauer	Katalysator	Dixanthyl-harnstoff
20 gr	200 cm³	37°	8 Tage	1,4 gr Platinmohr nach *Willstätter*[1])	0,0020 gr
20 gr	200 cm³	37°	14 Tage	1,6 gr Platinmohr mit Chromochlorid dargestellt[2])	0,0031 gr
20 gr	200 cm³	37°	14 Tage	2,7 gr Platinmohr derselben Art	0,0024 gr

Wie schwierig es ist, ein katalytisch wirkendes, fein verteiltes Material zu finden, das der längeren Einwirkung warmer Ammoniumbicarbonatlösung Widerstand leistet, zeigten Versuche mit Fasertonerde und mit Thoriumdioxyd, die auf Grund der Angaben von *C. Matignon* und *M. Fréjacques*[3]) über die Bildung von Harnstoff aus wasserfreiem Ammoniumcarbaminat unter Zusatz verschiedener Katalysatoren angestellt wurden. Die Fasertonerde gab nur soviel Niederschlag, als ein Blindversuch, und war nach 14-tägigem Erwärmen gänzlich verändert und zusammengefallen (die Adsorption von Methylenblau betrug nur noch ein Fünftel des ursprünglichen Wertes). Das voluminöse leichte Thoriumdioxyd war nach 14 Tagen im Brutschrank in einen dichten, schweren Niederschlag verwandelt, und die mit ihm behandelte Ammoniumbicarbonatlösung ergab überhaupt keinen Niederschlag mit Xanthydrolreagens. Wir haben auch eigentliche Kolloide auf ihre Verwendbarkeit geprüft und mit Gelatine eine geringe Ausbeute erzielt, während Gummi arabicum und Agar-Agar sich passiv verhielten.

Um sicher zu gehen, dass die Katalysatoren nicht irgendwie eine Verunreinigung hineinschleppen, die nachher Dixanthyl-harnstoff vortäuscht, wurden Blindversuche mit Kohle und Ammoniak sowie mit Platinmohr und Ammoniak angesetzt. Dabei muss frisch über Kalk destilliertes Ammoniak angewandt werden, weil gewöhnliches Ammoniak immer Carbonat enthält; doch wird das Gefässmaterial stärker als sonst angegriffen, so dass mit dem Xanthydrolreagens anorganische Niederschläge ausfallen.

3. Einfluss der Konzentration.

Es ist vorauszusehen, dass eine Steigerung der Konzentration der Ammoniumbicarbonatlösung auch eine Steigerung der Harnstoffausbeute mit sich bringt. Folgende Tabelle 3 mit einem der besten Katalysatoren, Carbo animalis medicinalis von *E. Merck*, bestätigt dies und weist gleichzeitig Ausbeuten auf, deren Höhe eine zuverlässige

[1]) *R. Willstätter* und *E. Waldschmidt-Leitz*, B. **54**, 121 (1921).
[2]) Vgl. *Jean Piccard*, Helv. **5**, 147 (1922).
[3]) C. r. **174**, 455 (1922); Ann. chim. [9] **17**, 257 (1922).

Bestimmung und Identifizierung des Dixanthyl-harnstoffs gestattete. Die beste so erhaltene Ausbeute (letzter Versuch der Tabelle) erreicht freilich mit 0,0057 gr Harnstoff[1]) gegenüber 6,68 gr ber. erst 0,085% der theoretisch möglichen Menge.

Tabelle 3

$NH_4 \cdot HCO_3$	H_2O	Verhältnis Mol. $NH_4 \cdot HCO_3$ zu Mol. H_2O	Temp.	Dauer	Katalysator	Dixanthyl-harnstoff
8,8 gr	200 cm³	1 : 100	37°	14 Tage	4,4 gr *Merck*'sche Tierkohle	0,0033 gr
17,6 gr	200 cm³	1 : 50	37°	14 Tage	8,8 gr „	0,0144 gr
17,6 gr	100 cm³	1 : 25	37°	14 Tage	8,8 gr „	0,0288 gr
17,6 gr	50 cm³	1 : 12,5	37°	14 Tage	8,8 gr „	0,0396 gr

4. Eisengehalt und Adsorptionskraft der Katalysatoren.

O. Warburg[2]) hat gezeigt, dass man die biochemischen Oxydationsvorgänge mit Luft und eisenhaltiger Tierkohle nachahmen kann. Wir haben darum den Eisengehalt unserer verschiedenen Kohlesorten durch erschöpfende Extraktion mit konz. Salzsäure bestimmt:

Tabelle 4

Je 1 gr Kohle enthält	Fe_2O_3 gr	Fe gr
Carbo animalis medicinalis *Merck* . .	0,0016	0,0011
Carbogran *G. Roth*	0,00137	0,00096
Zuckerkohle	0,000043	0,00003
Russ[3])	—	—

Nach *Warburg* beträgt die wirksame Grenze 1×10^{-6} Mol. Eisenoxyd oder 0,000159 gr Fe_2O_3 in 1 gr Kohle; Zuckerkohle enthält nur den vierten Teil davon. Die Harnstoffausbeute mit Zuckerkohle ist schlecht (Tab. 1); der eisenfreie Russ gibt noch weniger:

Tabelle 5

$NH_4 \cdot HCO_3$	H_2O	Temp.	Dauer	Katalysator	Dixanthyl-harnstoff
17,6 gr	200 cm³	37°	8 Tage	8,8 gr Russ	0,0010 gr
—[4])	200 cm³	37°	8 Tage	8,8 gr Russ	0,0002 gr
17,6 gr[5])	200 cm³	37°	14 Tage	8,8 gr Russ	0,0012 gr

[1]) Das Gewicht des Harnstoffs beträgt ein Siebentel vom Gewicht des Dixanthyl-harnstoffs.

[2]) Z. El. Ch. **28**, 72 (1922); Bioch. Z. **152**, 191; 479 (1924).

[3]) Selbst bereitet aus Benzol oder Toluol durch unvollkommene Verbrennung.

[4]) Kontrolle.

[5]) In einer Zinnflasche durchgeführt.

Demnach möchte es scheinen, dass auch in unserem Fall, obschon keine Oxydation vorliegt, der Eisengehalt der Kohle eine Rolle spiele. Ein Versuch mit roten Blutkörperchen aus Pferdeblut unterstützt diese Auffassung; er ergab aus 17,6 gr Ammoniumbicarbonat in 200 cm³ Wasser bei 37° in 8 Tagen 0,0100 gr Dixanthyl-harnstoff, während eine Kontrolle mit gleichviel ausgeschleudertem Blut (53 cm³) und Wasser, aber ohne Bicarbonat, nur 0,0010 gr Niederschlag lieferte.

Die einfachste Vorstellung vom Verlauf der vorliegenden Harnstoffbildungsversuche ist indessen die, dass eine Konzentrationssteigerung des Ammoniumcarbonats in der Oberfläche des Katalysators eintritt, welche die Wasserabspaltung erleichtert. Dies bewog uns dazu, die Wirksamkeit der Katalysatoren mit ihrer Adsorptionskraft gegen Methylenblau zu vergleichen. Wir fanden mit 1-promill. Methylenblaulösung folgende Mittelwerte:

Tabelle 6

1 gr Katalysator in 100 cm³ Wasser	1‰ Methylenblau
Carbo animalis *Merck*	55,8 cm³
Carbogran *G. Roth*	60,0 cm³
Russ	29,5 cm³
Zuckerkohle	11,7 cm³
Platinmohr	5,7 cm³

Die Reihenfolge der Adsorptionswerte[1]) geht ziemlich parallel mit der Harnstoffausbeute, wie aus den Tabellen 1 und 2 im Vergleich mit 6 folgt; nur beim Russ (Tab. 5) ist die Harnstoffausbeute schlechter als nach dem Verhalten gegen Methylenblau zu erwarten wäre. Wir halten es für möglich, dass der Russ trotz Extraktion mit Äther noch nicht völlig frei von Teer und deshalb nicht regelmässig benetzbar war.

Zur weiteren Klärung wurden noch Versuche angesetzt, bei denen der Eisengehalt der Kohle durch Kaliumcyanid vergiftet war (*O. Warburg*). 8,8 gr *Merck*'sche Tierkohle mit 0,0097 gr Eisen erfordern 0,0677 gr Kaliumcyanid, damit auf 1 Grammatom Eisen 6 Grammolekel Kaliumcyanid kommen; angewandt wurden 0,08 gr Kaliumcyanid. Die Versuche sind noch nicht einwandfrei gelungen; sie wurden in Zinnflaschen durchgeführt, was eine starke Verunreinigung des Dixanthyl-harnstoffniederschlags zur Folge hatte. Wir geben nur das Gewicht des in Pyridin löslichen Teils des Niederschlags an (der nicht genau den richtigen Smp. aufwies), und setzen die entsprechenden Versuche der Tabelle 3 zum Vergleich daneben.

Tabelle 7

$NH_4 . HCO_3$	H_2O	Temp.	Dauer	KCN	Katalysator	Dixanthyl-harnstoff
17,6 gr	200 cm³	37°	14 Tage	—	8,8 gr Tierkohle *Merck*	0,0144 gr
17,6 gr	200 cm³	37°	9 Tage	0,08	8,8 gr „	0,0134 gr
17,6 gr	100 cm³	37°	14 Tage	—	8,8 gr „	0,0288 gr
17,6 gr	100 cm³	37°	8 Tage	0,08	8,8 gr „	0,0282 gr

[1]) Vgl. die ähnliche Reihenfolge bei *F. Paneth*, B. **57**, 1223 (1924).

Wenn sich diese Versuche bei Wiederholung bestätigen sollten, so würde demnach der Eisengehalt, das Adsorptionsvermögen und die Harnstoffausbeute bei den verschiedenen Kohlensorten einander parallel gehen, aber ohne dass der Eisengehalt ursächlich mit der Harnstoffbildung im Zusammenhang stünde. Die eisenreichste Kohle bietet gleichzeitig die grösste Oberfläche und damit die wirksamste Beschleunigung der Harnstoffbildung.

Zusammenfassung.

Das Endergebnis der vorstehenden Versuche ist die Feststellung, dass man aus ziemlich verdünnten Lösungen von Ammoniumbicarbonat in reinem Wasser bei 37° unter Verwendung der verschiedensten Katalysatoren in 8—14 Tagen messbare Menge von Harnstoff bekommt, und zwar umsomehr, je konzentrierter die Lösung, und je grösser die Adsorptionskraft des Katalysators ist. Nicht nur Kohle, sondern auch Platinmohr kann als Katalysator dienen. Der Eisengehalt der Kohle scheint keine Rolle zu spielen.

Lebenslauf.

Ich, Walter Kern, von Sissach (Kanton Baselland) wurde geboren am 5. April 1901 als Sohn des Hans Kern, Lehrer von Sissach, und der Anna geb. Scholer. Nach Absolvierung der Primar- und Sekundarschule in meinem Heimatorte besuchte ich die Obere Realschule in Basel, woselbst ich mir im Oktober 1919 das Maturitätszeugnis erwarb. Ich entschloss mich zum Studium der Chemie und liess mich auf Wintersemester 1919/20 an der Universität Basel immatrikulieren. Mein ganzes Studium erfolgte in Basel. Ich arbeitete zuerst in der Anstalt für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Im Februar 1922 bestand ich das anorganische und das physikalisch-chemische Vorexamen. Daraufhin arbeitete ich in der organischen Abteilung unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe bis zu dem im Februar 1923 bestandenen organischen Vorexamen.

Seit Sommersemester 1923 bis zum Frühling 1925 war ich mit der Ausführung vorliegender Arbeit beschäftigt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, meinen besten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Fr. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, † C. Schmidt, A. Hagenbach, M. Reinhard, A. Buxtorf, W. Mathies, O. Kreis, P. Ruggli, H. Zickendraht, H. Preiswerk, L. Zehnder, R. Flatt, E. Bernoulli, F. Bürki. Allen diesen Herren möchte ich bestens danken.